

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-214735

(43) 公開日 平成4年(1992)8月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/00		7918-4F		
A 6 1 L 15/00		7108-4C		
C 0 8 J 3/24		Z 7918-4F		
C 0 8 K 3/00	K A A	7167-4 J		
C 0 8 L 101/00	L T B	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数20(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-68450	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月1日	(72) 発明者	木村 和正 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所 内
(31) 優先権主張番号	5 0 2 7 3 5	(72) 発明者	長砂 欣也 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所 内
(32) 優先日	1990年4月2日	(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 大きい加圧下吸水速度、加圧下通液性および加圧下保水性を有する吸水剤を得るために有効な吸水性樹脂の表面処理方法を提供する。

【構成】 カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末100重量部、多価アルコール0.01~3.0重量部、水0~50重量部、および親水性有機溶媒0~60重量部を混合し、反応が完結するまで90~250℃の温度で熱処理することにより得る。反応が完結する時点は下記式を満たす。

$$30 \leq (100 + R) Q / P \leq 80$$

上式でPは吸水性樹脂粉末の吸水倍率、Qは表面処理された吸水性樹脂の吸水倍率、Rは吸水性樹脂粉末100重量部に対する多価アルコールの重量部の値。

【効果】 得られた吸水剤は、衛生用品の一構成材料以外に、スラッジの凝固剤、建材の結露防止剤、農園芸用保水剤および乾燥促進剤等としても有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部、多価アルコール (B) 0.01~30重量部、水 (C) 0~50重量部、および親水性有機溶媒 (D) 0~60重量部を混合し、90~250℃の温度範囲で前記吸水性樹脂粉末 (A) と前記多価アルコール (B) の反応を完結させて前記吸水性樹脂粉末 (A) を表面処理するに際し、反応の完結を下記数式1が満たされる時点としたことを特徴とする吸水性樹脂の表面処理方法：

$$30 \leq (100+R) Q/P \leq 80 \quad (\text{数式1})$$

(ただし、数式1において、Pは生理食塩水による前記吸水性樹脂粉末 (A) の吸水倍率であり、Qは生理食塩水による表面処理された吸水性樹脂の吸水倍率であり、さらにRは前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対して用いられた前記多価アルコール (B) の重量部による値である。)

【請求項2】 前記多価アルコール (B) の分量が、前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、0.1~10重量部である請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記水 (C) の分量が、前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、0.1~20重量部である請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記親水性有機溶媒 (D) の分量が、前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、0.1~20重量部である請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、水 (C) の分量が0.1~20重量部であり、さらに前記親水性有機溶媒 (D) が、0.1~20重量部である請求項1記載の方法。

【請求項6】 反応の完結する時点が、下記の数式2を満たす時点である請求項1記載の方法：

$$40 \leq (100+R) Q/P \leq 70 \quad (\text{数式2})$$

【請求項7】 請求項1、2、3、5あるいは6記載のいずれか1つの方法により製造された実質的に水不溶性、吸水性、含水ゲル形成性を有する重合体組成物。

【請求項8】 熱処理が水不溶性微粒子 (E) 0.01~10重量部の存在下、前記吸水性樹脂粉末 (A) と前記多価アルコール (B) の反応が完結するまで行われてなり、反応の完結する時点が下記の数式3を満たす時点である請求項1記載の方法：

$$30 \leq (100+R+S) Q/P \leq 80 \quad (\text{数式3})$$

(ただし、数式3において、Pは生理食塩水による前記吸水性樹脂粉末 (A) の吸水倍率であり、Qは生理食塩水による表面処理された吸水性樹脂の吸水倍率であり、さらにRは前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対して用いられた前記多価アルコール (B) の重量部による値であり、さらにSは前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対して用いられた前記水不溶性微粒子 (E) の重量部による値である。)

【請求項9】 前記水不溶性微粒子 (E) の分量が、前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、0.01~5重量部である請求項8記載の方法。

【請求項10】 前記水不溶性微粒子 (E) の粒子径が、約50μm以下である請求項8記載の方法。

【請求項11】 前記水不溶性微粒子 (E) が、水不溶性無機微粒子である請求項8記載の方法。

【請求項12】 前記水不溶性無機微粒子が、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、ゼオライト、ベントナイト、カオリンおよびハイドロタルサイトよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである請求項11記載の方法。

【請求項13】 前記水不溶性微粒子 (E) が、前記多価アルコール (B) と前記吸水性樹脂粉末 (A) との混合に先立ち、あらかじめ吸水性樹脂粉末 (A) と混合されてなる請求項1記載の方法。

【請求項14】 前記水不溶性微粒子 (E) が、前記多価アルコール (B) および前記吸水性樹脂粉末 (A) と同時に混合されてなる請求項1記載の方法。

【請求項15】 前記多価アルコール (B) の分量が、前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、0.1~10重量部である請求項8記載の方法。

【請求項16】 前記水 (C) の分量が、前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、0.1~20重量部である請求項8記載の方法。

【請求項17】 前記親水性有機溶媒 (D) の分量が、前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、0.1~20重量部である請求項8記載の方法。

【請求項18】 前記吸水性樹脂粉末 (A) 100重量部に対し、水 (C) の分量が0.1~20重量部であり、さらに前記親水性有機溶媒 (D) が、0.1~20重量部である請求項8記載の方法。

【請求項19】 反応の完結する時点が、下記の数式4を満たす時点である請求項8記載の方法：

$$40 \leq (100+R+S) Q/P \leq 70 \quad (\text{数式4})$$

【請求項20】 請求項8、11、15、16、18あるいは19のいずれか1つの方法により製造された実質的に水不溶性、吸水性、含水ゲル形成性を有する重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、吸水性樹脂の表面処理方法に関する。更に詳しくは、本発明は、加圧下吸水速度、加圧下保水性および加圧下通液性に優れている吸水剤を得るために吸水性樹脂の表面近傍を多価アルコールを用いて架橋することによる吸水性樹脂の表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、体液を吸水することを目的として、生理用ナプキン、使い捨ておむつ等のこれらの衛生

用品に関する1つの構成材料として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。このような吸水性樹脂としては、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（特公昭49-43, 395号）、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物（特開昭51-125, 468）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物（特開昭52-14, 698）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物（特公昭53-15, 959）、これらの架橋体、ポリアクリル酸部分中和物およびポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭57-34, 101）が知られている。

【0003】通常、吸水性樹脂に求められる特性としては、大きい吸水倍率、大きい吸水速度、通液性および、大きいゲル強度が挙げられる。しかしながら、これらの特性は、必ずしも正の相関を示すとは限らない。

【0004】例えば、大きい吸水倍率を持つ吸水性樹脂は、一般に小さいゲル強度を有し、水性液体との接触により“ママコ”に似たものを形成し、通液性の減少を招き、水性液体が吸水性樹脂の粒子間の全容積内に分散されることを妨げ、そのため極端に小さい吸水速度を持つ。こうした欠点の矯正手段として、表面活性剤または気化しないあるいは気化することのできる炭化水素によって吸水性樹脂粒子表面をコーティングすることを特徴とする方法が前記技術に開示されている。しかしながら、この方法では、吸水性樹脂の粒子間での水性液体の最初の分散性は、確かに改良することができるが、個々の粒子の吸水速度の改良において実質的には、はっきりと認められる効果は生じない。

【0005】更に特定の架橋剤を吸水性樹脂の表面上で反応させることによって、吸水性樹脂の表面近傍における架橋密度を高めることを特徴とする方法が従来技術（特開昭58-180, 233および特開昭61-16, 903）として知られている。この方法を用いた場合には、吸水性樹脂は、水性液体との接触により容易にママコを形成しなくなり、水性液体は吸水性樹脂の粒子間の全容積内に容易に分散される。すなわち、この方法は、ある程度吸水性樹脂の吸水速度を改良することの目的に適う。近年、より良い性能と品質に向かう衛生用薬剤に関し、特に成長する傾向にある吸水剤では、こうした吸水剤に用いられる吸水性樹脂に、より高品質の吸水速度を提供することが急がれている。しかしながら、衛生用薬剤のための現行の吸水剤の使用は、加圧下で体液を吸水しなければならず、そのため加圧下での吸水特性が重要であることが明瞭となってきた。体液を吸水する衛生用品の構成材料として用いられた吸水性樹脂に関しては、非加圧下での吸水速度、通液性および吸水倍率のみならずまた、加圧下での吸水速度、通液性および吸水倍率が重要であり、更に大きい加圧下吸水速度、大きい加圧下通液性および大きい加圧下保水性が求められ

ている。しかしながら従来技術のいずれもそういった要求を満足していない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、吸水性樹脂の表面処理方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、大きい加圧下吸水速度、大きい加圧下通液性および大きい加圧下保水性を有する吸水剤を得るために有効な吸水性樹脂の表面処理方法を提供することにある。

【0008】本発明のさらに他の目的は、バルブ繊維などの間に分散することができ、たとえ加圧下で水性液体と接触しても大きい吸水倍率を持ち、更にバルブ繊維間の毛細管を塞ぐことなく大きい通液性を有する吸水剤を得るために有効な吸水性樹脂の表面処理方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末（A）100重量部、多価アルコール（B）0.01~30重量部、水（C）0~50重量部、および親水性有機溶媒（D）0~60重量部を混合し、90~250℃の温度範囲で前記吸水性樹脂粉末（A）と前記多価アルコール（B）の反応を完結させて前記吸水性樹脂粉末（A）を表面処理するに際し、反応の完結を下記数式1が満たされる時点としたことを特徴とする吸水性樹脂の表面処理方法により達成される：

$$30 \leq (100 + R) Q / P \leq 80 \quad (\text{数式1})$$

（ただし、数式1において、Pは生理食塩水による前記吸水性樹脂粉末（A）の吸水倍率であり、Qは生理食塩水による表面処理された吸水性樹脂の吸水倍率であり、さらにRは前記吸水性樹脂粉末（A）100重量部に対して用いられた前記多価アルコール（B）の重量部による値である。）本発明によれば、大きい加圧下吸水速度、加圧下通液性および加圧下保水性を有する吸水剤は、多価アルコール（B）によりカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末（A）の表面近傍が反応し、前記数式1が満足される条件下で表面処理反応が完結することにより得られる。

【0010】さらに、こうして得られた吸水剤は、バルブ繊維間に分散された場合には、たとえ加圧下で水溶液と接触させられても、大きい吸水速度および吸水倍率を示し、バルブ繊維間の毛細管を塞ぐことなく大きい通液性を有し、さらに仮に例えば使い捨ておむつに用いられるならば、より少ない漏れを有するおむつを得ることができるであろう。

【0011】

【作用】本発明における使用に関し、吸水性樹脂粉末（A）は、カルボキシル基を有することが望ましい。これまでに知られているカルボキシル基を有する吸水性樹脂は、例えば、粉末の形状で利用できるデンプン-アク

リロニドリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニドリルもしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、これらの共重合体架橋体、ポリアクリル酸部分中和物およびポリアクリル酸部分中和物架橋体が挙げられる。これらの吸水性樹脂粉末は、1種あるいは組合せの異なる2種以上が用いられる。吸水性樹脂粉末(A)は、必ずしも必要ではないが、架橋構造を有していることが望ましいものである。

【0012】吸水性樹脂粉末(A)が有しているカルボキシル基の数は特に限定されないが、カルボキシル基は、吸水性樹脂粉末(A)100gに対し、0.01当量以上を有していることが望ましい。ポリアクリル酸部分中和物の場合において、例えば、ポリアクリル酸未中和物の比率は、1~50モル%の範囲にあることが望ましく、できれば5~40モル%の範囲である。

【0013】本発明に用いられる吸水性樹脂粉末(A)の形状は、特に限定されるものではない。該形状は、例えば、逆相懸濁重合によって得られる球状であってよく、ドラム乾燥することにより得られるフレーク状であってよく、また塊状の樹脂を粉砕して得られる不定形状であってよい。好ましくは、吸水性樹脂粉末は、フレーク状あるいは不定形状である。

【0014】本発明に使用できる多価アルコール(B)は、1分子内に2個以上の水酸基を有する。本発明の明細書と一致する多価アルコールのなかで、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、1,3-プロパンジオール、およびソルビトールよりなる群から選ばれた1種または組合せの異なる2種以上を用いることが望ましい。

【0015】本発明に使用される多価アルコール(B)の分量は、吸水性樹脂粉末(A)100重量部に対し、0.01~30重量部の範囲であり、好ましくは0.1~10重量部の範囲である。前記分量が0.01重量部未満では、たとえ長時間加熱されても、加圧下吸水速度、加圧下通液性および加圧下保水性の増加は、認めることはできない。反対に前記分量が30重量部を越えると、分量の増加に相当する効果を得ることは困難であり、さらに未反応な多価アルコール(B)が残存し、そのため種々のトラブルの原因となるばかりでなく不経済である。

【0016】多価アルコール(B)と吸水性樹脂粉末(A)の混合を均一に、かつ確実にする目的のために、

本発明は、吸水性樹脂粉末(A)100重量部に対し、水(C)0~50重量部および親水性有機溶媒(D)0~60重量部を用いる。

【0017】水(C)は、吸水性樹脂粉末(A)の表面近傍に多価アルコール(B)の浸透を促進するのに効果的である。水(C)の分量は、吸水性樹脂粉末(A)100重量部に対し、0~50重量部の範囲、好ましくは、0.1~50重量部の範囲、さらに好ましくは、0.1~20重量部の範囲で用いられることが好ましい。水(C)の分量が0.1重量部未満では、添加の効果が認められることは困難であり、水(C)の分量が50重量部を越えると、吸水性樹脂粉末と水の混合は、場合によっては強力な混合装置を要するであろう。

【0018】親水性有機溶媒(D)は、多価アルコール(B)と均一に混合でき、吸水性樹脂粉末(A)の性能上、好ましくない効果を生じることがないように要求されている。前記要求を満足する親水性有機溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノールおよびt-ブタノールのような低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンのようなケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランおよびジエチルエーテルのようなエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミドおよびN,N-ジエチルホルムアミドのようなアミド類およびジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類が挙げられる。親水性有機溶媒(D)は、吸水性樹脂粉末(A)の表面上で多価アルコール(B)を均一に分散するのに効果的である。前記効果の明示のために好ましい前記溶媒の分量は、吸水性樹脂粉末(A)100重量部に対し、0~60重量部の範囲、好ましくは、0.1~60重量部の範囲である。親水性有機溶媒(D)の分量が60重量部を越えると、熱処理は過度に長時間浪費することになる。

【0019】本発明において多価アルコール(B)とカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末(A)の混合は、吸水性樹脂粉末(A)上に多価アルコール(B)または、水(C)および/または親水性有機溶媒(D)と多価アルコール(B)との混合物を噴霧または滴下し、その後これらを混合することにより一般に達成される。

【0020】前記混合に用いられる好適な混合装置は、均一な混合を確実にするため大きな混合力を生み出すことが必要である。混合機および捏和機は有効に用いられるであろう。本発明に用いることのできる混合装置は、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、流動型混合機、ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型捏和機、内部混合機、粉碎型捏和機、回転式混合機、およびスクリー型押出機が挙げられる。

【0021】本発明による吸水性樹脂の表面処理方法

は、吸水性樹脂粉末(A)と多価アルコール(B)を混合し、または、吸水性樹脂粉末(A)、多価アルコール(B)、水(C)および親水性有機溶媒(D)を混合し、これらを加熱することにより達成することができる。熱処理は、(A)から(D)までを混合する間または混合後に行なうことができる。熱処理は、通常の乾燥器または加熱炉を用いて行なうことができる。例えば、溝型混合乾燥器、ロータリー乾燥器、デスク乾燥器、捏和乾燥器、流動層型乾燥器、気流型乾燥器、および赤外線乾燥器がある。

【0022】熱処理温度は、90℃～250℃の範囲、好ましくは120℃～220℃の範囲である。仮に熱処理温度が、90℃未満であれば、熱処理は過度に長時間浪費することになるために不経済的なものとなる。それとは逆に、熱処理温度が250℃を越えると、熱処理は吸水性樹脂の全てがそうではないが、いくつかの吸水性樹脂は熱劣化をおこす危険があるため十分な注意を大いに要する。熱処理温度が、90℃～250℃の範囲に制限される限りは、本発明の効果の十分な明示を満たす架橋反応が、劣質化しまたは着色する吸水性樹脂の可能性を何ら残すことなく、短期間に達成することができる。

【0023】本発明は、カルボキシ基を有する吸水性樹脂粉末(A)100重量部を多価アルコール(B)0.01～30重量部、水(C)0～50重量部および親水性有機溶媒(D)0～60重量部と混合し、吸水性樹脂粉末の表面処理のために90℃～250℃の温度で吸水性樹脂粉末(A)と多価アルコール(B)の反応を完結する方法に帰し、該表面処理反応の完結する時点が前記数式1、好ましくは下記の数式2を満足する時点である：

$$40 \leq (100+R) Q/P \leq 70 \quad (\text{数式2})$$

仮に数式1の $(100+R) Q/P$ が、 $(100+R) Q/P > 80$ であると、吸水性樹脂粉末(A)の表面近傍での架橋密度のみが増加し、たとえ架橋密度の増加に伴う吸水速度の増加が認められても、加圧下吸水速度および加圧下通液性の増加を認めることはできない。さらに大きい加圧下保水性を有する吸水剤は得ることができない。これに反して、仮に数式1の $(100+R) Q/P$ が、 $30 < (100+R) Q/P$ であると、過剰な反応の増加に伴う加圧下吸水速度および加圧下通液性の増加は認められず、さらにこうして得られた吸水剤の吸水倍率は初期の吸水性樹脂粉末(A)と比較して著しく減少し、吸水性樹脂本来の特性が損害を被るため好ましくない。

【0024】本発明の好適な実施態様によれば、本発明の目的は、水不溶性微粒子(E)0.01～10重量部の存在下で吸水性樹脂粉末(A)と多価アルコール(B)の反応が完結するまで熱処理が行なわれ、この反応の完結する時点は、下記の数式3、

$$30 \leq (100+R+S) Q/P \leq 80 \quad (\text{数式3})$$

好ましくは下記の数式4を満足する時点である表面処理方法により達成できる。

【0025】

$$40 \leq (100+R+S) Q/P \leq 70 \quad (\text{数式4})$$

(ただし上記数式において、Pは生理食塩水による前記吸水性樹脂粉末(A)の吸水倍率であり、Qは生理食塩水による表面処理された吸水性樹脂の吸水倍率であり、さらにRは前記吸水性樹脂粉末(A)100重量部に対して用いられた前記多価アルコール(B)の重量部による値であり、さらにSは前記吸水性樹脂粉末(A)100重量部に対して用いられた前記水不溶性微粒子(E)の重量部による値である。)本発明の好適な実施態様として使用できる水不溶性微粒子(E)は、例えば、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、珪藻土、雲母、ゼオライト、ペントナイト、カオリン、ハイドロタルサイト、活性炭、活性白土および粘土鉱物の無機粉末、およびセルロース粉末、パルプ粉末、レーヨン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンおよびナイロンのような有機粉末が挙げられる。前記水不溶性微粒子の中でも、水不溶性無機粒子が特に好ましいものである。本発明に有利に用いられる水不溶性無機微粒子は、例えば、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、ゼオライト、ペントナイト、カオリンおよびハイドロタルサイトが挙げられる。

【0026】好適な実施態様として用いることのできる水不溶性微粒子(E)の分量は、吸水性樹脂粉末(A)100重量部に対し、0.01～10重量部の範囲、好ましくは、0.01～5重量部の範囲である。

【0027】水不溶性微粒子(E)の粒子径は、好ましくは1000μm以下、より好ましくは50μm以下である。本発明の好適な実施態様において、反応混合物に対する添加のタイミングは、下記の幾つかの適する手順に定められる。

【0028】(a) 吸水性樹脂粉末(A)は、多価アルコール(B)、水(C)および親水性有機溶媒(D)と混合される前に水不溶性微粒子(E)と混合される。

【0029】(b) 吸水性樹脂粉末(A)は、多価アルコール(B)、水(C)および親水性有機溶媒(D)と混合されると同時に水不溶性微粒子(E)と混合される。

【0030】(c) 水不溶性微粒子(E)は、吸水性樹脂粉末(A)と多価アルコール(B)、水(C)および親水性有機溶媒(D)の混合物と混合される。

【0031】水不溶性微粒子(E)が吸水性樹脂粉末(A)に前もって添加される手順(a)または水不溶性微粒子(E)が、吸水性樹脂粉末(A)が多価アルコール(B)、水(C)および親水性有機溶媒(D)と混合されると同時に添加される手順(b)のタイミングが好

ましい。

[0032]

【実施例】次に本発明を、実施例につき以下により詳細に記載する。しかしながら本発明の範囲は、これらの実施例に限定されないことに注意すべきである。

[0033] 実施例1

内容積10リットル、220mm×240mmの開口部および深さ240mmおよび回転直径120mmからなる2つのシグマ型羽根が備わっているステンレススチール製の双腕型捏和機が、蓋により止められた。75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液550gおよびトリメチロールプロパントリアクリレート1.7g(75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液に対し0.025モル%) (水溶液中37重量%濃度の単量体)が導入され、窒素ガスが反応系の内側に存在する空気を置換するために導入された。その後、2つのシグマ型羽根が46rpmの速度で回転させられ、同時にジャケットが35℃の熱水により暖められた。重合開始剤として、過硫酸ナトリウム2.8gおよびL-アスコルビン酸0.14gが加えられた。重合は、重合開始剤の添加4分後に開始した。反応系内のピーク温度は、重合開始剤の添加に続き15分経過後82℃に到達した。含水ゲル重合体は、5mmの大きさの細粒に砕かれた。攪拌は、さらに継続された。前記蓋は、重合開始60分後に捏和機から取り外され、前記ゲルが、捏和機から取り出された。

10

*【0034】このようにして得られた含水ゲル重合体の細粒は、50メッシュの金網の上に広げられ、150℃で90分間熱風乾燥された。乾燥された含水ゲル重合体の細粒は、ハンマー型粉碎機で粉碎され、20メッシュを通過できるもの[吸水性樹脂粉末(A-1)]を得るため20メッシュの金網で篩にかけられた。

【0035】グリセリン0.75部と水3部およびイソプロパノール12部を含有する水性混合物が吸水性樹脂粉末(A-1)100重量部と混合された。

10 【0036】得られた混合物が、オイルバス(195℃)に漬されたボールの中に充填され、吸水剤(1)を得るために攪拌下で45分間熱処理を受けた。

【0037】前記のごとく得られた吸水性樹脂粉末(A-1)と吸水剤(1)は、(a)吸水倍率、(b)10分および30分の加圧下保水性、および(c)加圧下通液性について次の通り実験した；(a)吸水倍率：ティーバッグ風の不織布製である、吸水性樹脂粉末(A-1)と吸水剤(1)のサンプル約0.2gにつき均等に充填された袋状物(40mm×150mm)が、60分間、0.9%塩化ナトリウム水溶液中に浸され、その後該溶液から取り出され、5秒間水きりされ、さらに10秒間、60cmのトイレットペーパーを24回折り畳んだ上で水を除去し、計量して下記の数式5により算出した。

【0038】

【数1】

* 吸水後重量(g) - 吸水前重量(g)

吸水倍率(g/g) = $\frac{\text{吸水後重量(g)} - \text{吸水前重量(g)}}{\text{吸水性樹脂重量(g)}}$ (数式5)

吸水性樹脂重量(g)

【0039】(b)加圧下保水性：加圧下保水性試験は、図1に示すように型造られた装置を用いて行われた。ピュレット21の上端部22は、栓23で塞がれており、測定台24が、空気取入口25と同一平面に固定された。測定台24上に直径70mmのガラスフィルター(No. 1)26が置かれ、その上にフィルターペーパー、0.20gの吸水性樹脂粉末(A-1)あるいは吸水剤(1)のサンプルおよびフィルターペーパーからなる層27が重ねられ、更に0.2重量ポンド毎平方インチ

※ンチの重り28がそれらの上に載せられた。フィルターペーパーの間に挟まれたサンプル27は、10分あるいは30分間人工尿(1.9%の尿素、0.8%のNaCl、0.1%のCaCl₂、および0.1%のMgSO₄)が吸水させられた。吸水後に吸水した人工尿の容積(Aミリリットル)が計量され、下記の数式6により求められた。

【0040】

加圧下保水性(ml/g) = $\frac{A \text{ (ml)}}{0.2 \text{ (g)}}$ (数式6)

(c)加圧下通液性：通液性試験は、図2に示すように型造られた装置を用いて行われた。模型おむつは、140mm×250mmよりなる面積に12gのバルブ33の平面上に4.0gの吸水性樹脂粉末(A-1)あるいは吸水剤(1)のサンプルを一樣に散布し、散布したサンプル上に12gのバルブ33aを重ね合わせ、更に重ね合わされた層に2Kg/cm²の荷重を加えることにより作製されたものであった。140mm×250mmの面積の0.2重量ポンド毎平方インチの重り32および該重り32の中心部に備え付けられた人工尿入口(3

1)が模型おむつ上に載せられた。そして人工尿100ミリリットルが模型おむつ内に流し込まれた。30分間放置後、更に人工尿150ミリリットルを追加させた場合に、人工尿入口から人工尿がなくなるまでに経過した時間が計測された。

【0041】(d)数式の計算値：吸水性樹脂粉末(A-1)の含水率(105℃、3時間)が、2%(湿式基準)であったので、 $P/0.98 = P'$ 値を、数式1に代入し、数式の値を計算した。さらに吸水剤(1)の含水率は、0%であった。

【0042】比較例1

熱処理を10分間行なった以外は実施例1と同様の操作を繰り返し比較吸水剤(1)を得た。実施例1記載の試験を実施例1と同様の方法で行い得られた結果を表1に示した。

【0043】実施例2

粉碎された含水ゲルを、トリメチロールプロパントリアクリレート1.36(75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムに対し0.020モル%)を用いた以外は実施例1の操作により得た。該ゲルは、実施例1と同様の操作により乾燥、粉碎され20メッシュの金網を通過した粉末[吸水性樹脂粉末(A-2)]を得た。

【0044】グリセリン1部と水3部およびエタノール8部を含有する水性混合物が吸水性樹脂粉末(A-2)100重量部と混合された。

【0045】得られた混合物は、オイルバス(195℃)に漬されたボールの中に充填され、吸水剤(2)を得るために攪拌下で30分間熱処理を受けた。こうして得られた吸水剤(2)は実施例1の試験が行なわれ、得られた結果を表1に示した。

【0046】実施例3および4および比較例2表面処理液の組成と加熱条件が表1に示されたものである以外は実施例1と同様の操作を行ない吸水剤(3)および(4)と比較吸水剤(2)を得た。これらのサンプルの性能を表1および表2に示した。

【0047】実施例5

吸水性樹脂粉末(A-2)100重量部と水不溶性の微粒子シリカ(“アエロジル200”、アエロジル株式会社製品の商標名)0.5重量部が吸水性樹脂粉末Bを得るためにV-型ミキサーにより混合された。

【0048】1,3-プロパンジオール1部、水15部およびイソプロパノール15部を含有する水性混合物が吸水性樹脂粉末B101重量部と混合された。

【0049】得られた混合物は、オイルバス(210℃)に漬されたボールの中に充填され、吸水剤(5)を得るために攪拌下で40分間熱処理を受けた。

【0050】こうして得られた吸水剤(5)は実施例1と同様の方法により試験を行い得られた結果を表2に示した。

【0051】実施例6

商業的に利用できるデンブナーアクリル酸グラフト重合体(Sanwet IM-1000、三洋化成工業株式会社製)100重量部とグリセリン1部とイソプロパノール8部を含有する液体を混合した。得られた混合物は、オイルバス(210℃)に漬されたボールの中に充填され、吸水剤(6)を得るために攪拌下で40分間熱処理を受けた。こうして得られた吸水剤(6)は実施例1と同様の方法により試験を行い得られた結果を表2に示した。

【0052】

【表1】

	吸水性樹脂 粉末A-1	実施例1	比較例1	吸水性樹脂 粉末A-2	実施例2	実施例3
両面性質		A-1	A-1		A-2	A-2
吸水倍率 (g/g)	54	54	54	62	62	62
両面性質 (部)		100	100		100	100
架橋剤		グリセリン	グリセリン		グリセリン	グリセリン
架橋剤 (部)		0.75	0.75		1	1
水 (部)		3	3		3	4
親水性有機溶媒 (部)		12	12		8	8
加熱条件						
温度 (℃)		195	195		195	195
時間 (分)		45	10		30	40
吸水剤特性						
吸水倍率 (g/g)	54	42	52	62	49	43
加圧下排水性 10分	8	21.5	11.5	7.5	22	24
(ml/g) 30分	10	25	15	9.5	27	29
加圧下通液性 (秒)	170	90	145	190	95	85
数値の計算値	—	77	95	—	78	69

【0053】

【表2】

	実施例4	実施例5	比較例2	吸水性樹脂 粉末A-3	実施例6
樹脂重量	A-2	A-2	A-2		A-3
吸水率 (g/g)	62	62	62	65***	65
樹脂重量 (部)	100	100	100		100
融剤	TMP*	PRO**			グリセリン
架橋剤 (部)	5	1	0		1
水 (部)	5	15	3		0
親水性有機溶媒 (部)	5	15	8		8
		810 ₂ 1			
加熱条件					
温度 (℃)	210	210	195		210
時間 (分)	30	40	30		40
吸水剤の特性					
吸水率 (g/g)	43	36	62	65	48
加圧下保水性 10分	23.5	23.5	7.5	7	15
(ml/g) 30分	23.5	25	9.5	10.5	18.5
加圧下通液性 (秒)	80	80	185	200	120
数値の計算値	71	58	—		71

*TMP: トリメチロールプロパン

**PRO: 1,3-プロパンジオール

***含水率5%、粉末A-3

【0054】

【発明の効果】本発明は、吸水性樹脂粉末(A)100重量部、多価アルコール(B)0.01~30重量部、水(C)0~50重量部および親水性有機溶媒(D)0~60重量部を混合し、90℃~250℃の温度で吸水性樹脂粉末(A)と多価アルコール(B)の反応が完結するまで前記吸水性樹脂粉末の表面近傍を表面処理する方法により、大きい加圧下保水性のほかに大きい加圧下吸水速度および加圧下通液性を有する吸水剤を提供する。

【0055】さらに、前記記載の特徴を有する本発明によって得られる吸水剤は、使い捨ておむつ、生理用ナプキン、使い捨てタオル等の衛材分野、止水剤、結露防止剤、スラッジの凝固剤等の土木関係分野、調湿剤等の建築分野、種苗シート、保水剤等の農園芸分野、鮮度保持材、脱水剤、乾燥剤等の食品包装分野、吸血剤、外科用スポンジ等の医療分野、ケーブル防止剤、湿度センサー等の電機関連分野、その他油水分離剤、吸干剤、水膨潤性オモチャ、イオン交換樹脂等として使用でき、水、尿、汗、血液、水蒸気、肉汁を始めとする食品の汁、海

30 水を始めとするイオン含有水、有機物が分散した水溶液等の水性液を吸収することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において使用した加圧下保水性計測装置の断面図である。

【図2】本発明において使用した通液性計測装置の断面図である。

【符号の説明】

21…ピュレット

22…ピュレットの上端部

23…栓

24…測定台

25…空気取入口

26…ガラスフィルター

27…フィルターペーパー、サンプルおよびフィルターペーパーからなる層

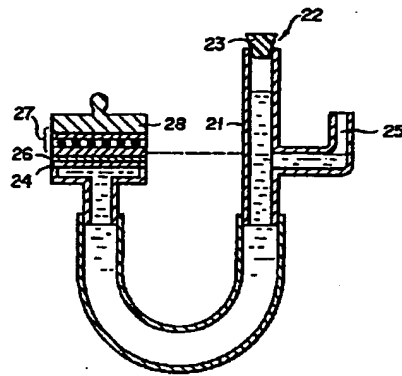
28…重り

31…人工尿入口

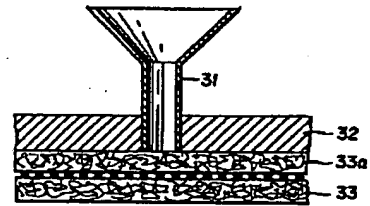
32…重り

33、33a…バルブ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 初田 卓己

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所
内

THIS PAGE BLANK (USPTO)